


MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL**Publication number:** JP1071022 (A)**Also published as:****Publication date:** 1989-03-16 JP2514690 (B2)**Inventor(s):** YAMAMOTO SUSUMU; KAWABE NOZOMI; MURAI TERUYUKI;
YATSU SHUJI; JODAI TETSUJI**Applicant(s):** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES**Classification:****- International:** *H01B12/02; B28B1/00; H01B13/00; H01B12/02; B28B1/00; H01B13/00; (IPC1-7): B28B1/00; H01B12/02; H01B13/00***- European:****Application number:** JP19880109327 19880502**Priority number(s):** JP19880109327 19880502; JP19870109211 19870503**Abstract of JP 1071022 (A)**

PURPOSE:To obtain a superconductive wire material of a high strength and a high toughness by filling a material powder in a tube body made of Ag or an Ag alloy, annealing the tube body, plastic-processing including a wiredrawing process, and moreover, adding a metal layer whose melting point is higher than the sintering temperature of the material powder, at the outer surface of the tube body, and heating and wiredrawing it. **CONSTITUTION:**After powders of Y₂O₃, BaCO₃, CuO, and the like are wet-mixed in an attriter, the dried mixture powder is fired and crushed. The sintered substance powder produced in such a way is filled in an Ag tube body as the material powder. And the Ag tube body is heated and annealed, and wiredrawn by a roller die. And it is clad with a stainless steel pipe, wiredrawn, sintered, and cooled.; Since the wire material produced in such a way has a uniform appearance, and an excellent strength and formative property, it can be used for a wire material of a superconductive coil and a power transmission medium.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-71022

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月16日

H 01 B 13/00
// B 28 B 1/00
H 01 B 12/02

HCU
ZAA
ZAA

Z-8832-5E
H-6865-4G

8623-5E 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 超電導線材の製造方法

⑯ 特 願 昭63-109327

⑰ 出 願 昭63(1988)5月2日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)5月3日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-109211

㉑ 発 明 者 山 本 進 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉒ 発 明 者 河 部 望 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉓ 発 明 者 村 井 照 幸 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉔ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉕ 代 理 人 弁理士 越 場 隆
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 超電導線材の製造方法

2. 特許請求の範囲

複合酸化物系超電導材料に含まれる元素の各酸化物または炭酸塩の粉末を混合した粉末混合物、または該粉末混合物を焼成した後粉砕して得られる焼成体粉末を原料粉末とし、該原料粉末をAg製またはAg合金製の筒体中に充填し、該筒体を焼結した後伸張加工を含む塑性加工し、更に、原料粉末の焼結温度以上の融点をもつ金属層を前記筒体の外側表面に付加して伸張した後これを加熱して筒体中の原料粉末を焼結することを特徴とする超電導線材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は焼結セラミックスからなる長尺の線材の加工方法に関するものである。より詳細に

は、高い超電導臨界温度を備えた超電導材料である複合酸化物焼結体を有効に利用し得る線材として製造する新規な製造方法に関する。

従来の技術

超電導現象下で物質は完全な反磁性を示し、内部で有限な定常電流が流れているにも関わらず電位差が現れなくなる。そこで、電力損失の全くない伝送媒体としての超電導体の各種応用が提案されている。

即ち、その応用分野は、MHD発電、電力送電、電力貯蔵等の電力分野、或いは、磁気浮上列車、電磁気推進船舶等の動力分野、更に、磁場、マイクロ波、放射線等の超高速センサとしてNMR、 π 中間子治療、高エネルギー物理実験装置などの計測の分野等、極めて多くの分野を挙げることができる。

また、ジョセフソン素子に代表されるエレクトロニクス分野でも、単に消費電力の低減のみならず、動作の極めて高速な素子を実現し得る技術

として期待されている。

ところで、嘗て超電導は超低温下においてのみ観測される現象であった。即ち、従来の超電導材料として最も高い超電導臨界温度 T_c を有するといわれていたNb₃Geにおいても23.2 Kという極めて低い温度が長期間に亘って超電導臨界温度の限界とされていた。

それ故、従来は、超電導現象を実現するために、沸点が4.2 Kの液体ヘリウムを用いて超電導材料を T_c 以下まで冷却していた。しかしながら、液体ヘリウムの使用は、液化設備を含めた冷却設備による技術的負担並びにコスト的負担が極めて大きく、超電導技術の実用化への妨げとなっていた。

ところが、近年に到ってII a族元素あるいはIII a族元素の酸化物を含む焼結体が極めて高い T_c で超電導体となり得ることが報告され、非低温超電導体による超電導技術の実用化が俄かに促進されようとしている。既に報告されている例では、ペロブスカイト型酸化物と類似した、例えばオルソロンビク構造等の結晶構造を有すると考えら

れる $[\text{La}, \text{Ba}]_2\text{CuO}_4$ あるいは $[\text{La}, \text{Sr}]_2\text{CuO}_4$ 等の複合酸化物が挙げられる。これらの物質では、30乃至50 Kという従来に比べて飛躍的に高い T_c が観測され、更に、Ba、Y、Cuの複合酸化物からなる超電導材料ではより高い T_c も報告されている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、これらの超電導材料は焼結体として得られるので、一般的に脆く取り扱いに注意が必要である。即ち、機械的なストレスによって容易に破壊あるいは亀裂を生じ、特に細線化した場合には極めて容易に折損するので、実用利用には大きな制約が伴う。

また、焼結体超電導材は、超電導特性を有する粒子のみで完全に均質な多結晶体を形成することが困難であると共に、超電導体一般の性質として、外部磁場や冷却温度の変動によって局部的に超電導状態が破れる場合がある。ところが、この種の焼結体超電導材料は従来の超電導材料よりも熱伝

導率が低く、また電気抵抗も高い。従って、上述のように超電導状態が破れた箇所では超電導体を流れる電流によって局部的な発熱が生じ、冷却媒体と接触したような場合には冷却媒体の爆発的な気化を誘起する。そこで、従来の金属系の超電導体は超電導体を細いフィラメントとして形成し、多数のフィラメントをCu等の良導体によって一体に形成し、超電導が破れた場合の伝熱体並びに電流のバイパスとすることによって危険を回避していた。

これに対して、前述のような近年開発された高い T_c を有する超電導焼結体は、上述のような構成を採ることが困難であり、現状では線材としての利用が困難であるとされている。

このような事情に鑑み、本発明者らは強度や靱性低下の原因となる有機系粘着剤を使用せずに実用的に十分使用できる程度に長手方向の寸法を断面方向の寸法に対して長く形成できる焼結セラミックス線の製造法として、さきにセラミックス原料粉末を筒体中に充填し、該原料粉末を充填した

金属筒体を伸線加工した後焼結する方法を提案した。しかしながら、このようなダイス伸線加工では未だ十分な強度の焼結セラミックス線といえず、また断線の傾向がみられるという問題があった。

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、高い T_c を有する超電導線材を、超電導特性の安定度が高く、且つ形状の自由度が大きい線材として使用することが可能な新規な超電導線材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

即ち、本発明に従い、複合酸化物系超電導材料に含まれる元素の各酸化物または炭酸塩の粉末を混合した粉末混合物、または該粉末混合物を焼成した後粉碎して得られる焼成体粉末を原料粉末とし、該原料粉末をAg製またはAg合金製の筒体中に充填し、該筒体を焼結した後伸線加工を含む置性加工し、更に、原料粉末の焼結温度以上の融点をもつ金属層を前記筒体の外側表面に付加して伸線した後これを加熱して筒体中の原料粉末を焼結す

ることを特徴とする超電導線材の製造方法が提供される。

本発明の一態様によれば、前記金属層は、前記筒体に対する鍍金処理によって形成することができる。また、他の態様によれば、前記筒体の外径よりも大きな内径を有する金属製筒体をクラッドすることによっても形成することができる。

前記原料粉末としては、周期律表Ⅱa族から選択された1種である元素 α の化合物粉末、周期律表Ⅲa族から選択された1種である元素 β の化合物粉末および周期律表Ⅰb族、Ⅱb族、Ⅲb族、Ⅳa族またはⅤa族から選択された1種である元素 γ の化合物粉末の混合物を有利に適用することができ、ここで元素 α 、 β 、 γ の組合せとしては、Ba-Y-Cu、Ba-La-Cu、Sr-La-Cu等を例示することができる。

更に、前記元素 β のうち、10乃至80%をSc、Laあるいはランタノイド元素から選択された1種または2種の元素で置換することもできる。

また、本発明の適用はその他の複合酸化物系超

電導材料にも適用することができ、Bi-Ca-Sr-CuあるいはTl-Ca-Ba(Sr)-Cu等も例示することができる。

本発明の好ましい態様によれば、筒体への充填に当たって、原料粉末を予め造粒しておくことが有利である。

また、筒体への塑性加工は、ダイス伸縮、ローラダイス伸縮、圧延ロール伸縮、スウェージング、押出伸縮等によって実施することができる。

ここで、筒体の塑性加工に際して、該筒体を焼鈍することが有利であり、この場合の加熱温度は筒体の再結晶温度以上で前記焼結温度未満であることが好ましく、具体的には160℃以上であることが好ましい。

また、焼結時の加熱温度は、前記原料粉末のうち最も融点の低いものの融点を上限として該融点との差が100℃以内の温度範囲であることが好ましく、更に、前記焼結工程後に、10℃/分以下の冷却速度で徐冷する工程を含むことが有利である。

作用

本発明によるセラミックス線材の製造方法は、金属製の筒体に原料粉末を充填したものを焼結して伸縮し、更に、原料粉末の焼結温度以上の融点をもつ金属層を前記筒体の外側表面に付加した後これを筒体を加熱することによって筒体中の原料粉末を焼結することをその主要な特徴としている。

即ち、筒体に収容した原料粉末を伸縮加工すると、筒体の肉厚が減少して強度が低下し、特に製品の破断応力が低下する。また、完全な破断に至らない場合でも、内部の超電導焼結体を十分に支持することができず、微視的な破断を生じて超電導特性が劣化する。そこで、本発明の特徴によれば、伸縮工程を経た筒体の外側表面に、主に強度改善の目的で異種金属層を設け、これを解決する。尚、本発明の特徴によれば、筒体を形成する金属としてはAgが好ましいが、その理由は後述する。

尚、異種金属層の形成方法としては、メッキ法あるいはクラッド法等の、従来金属の複合材を製造するために利用されていた方法を種々適用でき

る。また、この金属層は、形成後に少なくとも焼結工程と、場合によっては焼鈍工程に曝されるので、このような加工時の加熱温度よりも十分に融点が高いことが望ましい。

ここで、焼結工程における加熱温度は、原料粉末が焼結しない温度範囲で行うことが好ましい。即ち、この工程では、筒体の加工を有利に行うものであり、原料粉末の加工は、後述する焼結工程において実施される。

また、焼結に際して、焼結温度は、焼成体の溶融温度を上限とし、溶融温度との差が100℃以内の温度であることが望ましい。何故ならば、焼結温度が上記範囲よりも低いと、原料粉末の焼結反応が進行せず、得られた焼結体の強度が極端に低くなる。一方、焼結温度が上記範囲を越えると、焼結中に液相が生じ、原料粉末の溶融あるいは分解が発生する。このような反応を経た焼結体のTcは大きく低下する。更に、本発明の好ましい態様に従えば、焼結後に線材を徐冷、特に好ましくは10℃/分以下の速度で冷却することも好ましい。こ

の操作によって、焼結体の組織の均質化が進み好ましい超電導特性が得られる。

前述の原料粉末は、そのまま焼結したのでは実質的にバルク状の製品しか得られない上に、製品自体の強度も低い。しかしながら、本発明に従って、Ag製のパイプに充填した後に伸線し更に焼結、焼鈍することによって、焼結以前に複雑な形状、例えばコイル状に形成することができるのみならず、焼結中あるいは焼結後に伸線加工することが可能となり、更に、焼結後もAg製部材が機械的な支持体として部材の強度を保证する。従って、部材としても実用可能となる。

使用する金属筒体は加工性に富む材料が好ましく、上記した如く焼結前または焼結後に金属被覆を除去する場合は、研磨等により機械的に除去する方法、硝酸等の腐食液により化学的に除去する方法などを採用できる。従って、使用する金属筒体の材料としては、銅、鉄、ニッケルあるいはコバルト等が使用可能であるが、本発明の好ましい態様に従えば、このAgは金属が好ましい。

が小さくなり、液体窒素のような入手が容易で廉価な冷却媒体を用いる際に有利である。

伸線加工は、従来金属線材の伸線加工に利用していた各種の加工方法、即ちダイス伸線、ローラダイス伸線、圧延ロール伸線、スウェーjing、押出伸線等がいずれも利用可能であるが、特にローラダイス伸線が有利である。その理由は、ローラダイス伸線が基本的に駆動しないロールによる圧延であり、加工時の引張応力がダイス伸線よりも小さいために、断線しにくいという特徴を有するからである。即ちローラダイス伸線は基本的に圧延伸線であり、軸方向の引張応力による断線が生じにくい。従って、具体的に後述するように、従来の方法では達成することのできなかった、断面方向の寸法の30倍以上の長手方向寸法という大きな加工率の伸線が可能となる。また、有線系のバインドを用いることなく焼結に付すことができるので、極めて純度の高いセラミックス線材を得ることができる。尚、伸線工程並びに中間焼鈍工程は必要に応じて繰返し行なってもよい。

即ち、Agの酸化物には、高温下で分解して酸素を放出する性質を有するものがあり、特に酸素含有量の影響を大きく受ける複合酸化物超電導材料に好ましく影響するためである。このようなAg特有の効果が、本発明の方法において、焼結時にも発揮されることをいうまでもなく、本発明の方法に従って製造された超電導ワイヤが極めて優れた超電導特性を発揮する理由もここにあると考えられる。

Ag製の部材に充填する材料粉末は、複合酸化物超電導材料を形成する元素の化合物、一般的には酸化物あるいは炭酸塩を使用することができるがこれに限定されない。また、これらの化合物粉末を焼成または焼結したものを粉砕して改めて粉末としたものを用いてもよい。

この焼成した後粉砕する工程は、複数回繰り返すことも好ましく、これらの操作によって複合酸化物の組織の微細化並びに均質化が達成される。その結果、特に超電導現象の開始温度 T_c と材料の電気抵抗が完全に零となる温度 T_{cf} との差 ΔT

尚、一般に酸化物超電導材料は、酸素欠陥がその超電導特性に大きく影響する。これは、結晶構造と共に超電導特性を決定する大きな要因となっている。

前述のBa-Y-Cu、Ba-La-CuあるいはSr-La-Cu系の複合酸化物系超電導材料の場合では、複合酸化物の組成を

一般式： $(A_{1-x} B_x) C_y D_z$

(但し、Aは周期律表Ⅱa族元素であり、Bは周期律表Ⅲa族元素であり、Cは周期律表Ⅰb、Ⅱb、Ⅲb、Ⅵa、Ⅳa族元素から選択された1種であり、DがO(酸素)である)

であらわしたときに、各数値 x 、 y 、 z が、それぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $1.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $1.0 \leq z \leq 0.5$ 程度において好ましい超電導特性が得られるようである。従って、前記原料粉末の混合時には、これらの組成比が達成されるように調整することが好ましい。尚、本発明の適用は、この系の複合酸化物超電導材料に限定されるものではなく、Bi-Sr-Ca-Cu系、Tl-Ca-Ba(Sr)-Cu系等につ

いても有利に適用できる。

また、特にBa-Y系の複合酸化物において、Baの10乃至80%をMg、Ca、Srから選択した1種または2種の元素と置換する、あるいはYの10乃至80%をSc、La、タンタノイド族から選択された元素の1種または2種と置換することによってより優れた超電導特性が得られる。尚、置換量がこの範囲よりも低いと有意な効果が発揮されず、また、この範囲を越えた場合は、最早Ba-Y系複合酸化物の特性を得ることができない。

この本発明の方法により得られるセラミックス線材は金属の被覆層を有するセラミックス線材として得られるが、後にこの金属被覆を除去してもよいし、金属種によっては被覆を残すことにより複合材料としても利用することができる。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、以下の開示によって本発明の技術的範囲は何等制限されるものではない。

第1表

線 径	断線の頻度
1.0mmφまで伸線可	1
1.0 ~ 1.1mmφで断線	8
1.2 ~ 1.5mmφで断線	7
1.65 ~ 2.0mmφで断線	3
2.0 ~ 2.4mmφで断線	1

上述のようにして得られた1.0mmφまで伸線できた1個の穴形ダイス伸線材とローラダイス伸線材5個に更に750℃×20分の中間焼鈍を施した。その後再び前者は穴形ダイスで、後者はローラダイスで0.3mmφまでの伸線を試みたところ、前者は0.42mmφで断線したのに対し、後者は5個の試料ともに0.3mmφまで伸線が可能であった。

しかし、その偏径差は±0.16mmφもあり、均一でなく、保持体のAg製筒体の強度が不十分のため、破断応力が小さかった。そこで、1.0mmφの試料に外径3mmφ、内径1.5mmφのSUSステンレスパイプをクラッドし、これを外径1.5mmφまで伸

実施例

市販のY₂O₃粉末20.8重量%、BaCO₃粉末54.7重量%およびCuO粉末24.5重量%をアトライターで湿式混合したのち110℃で1時間乾燥した混合粉末を大気中880℃で24時間焼成した後、これをボールミルで粉碎して100メッシュ以下に篩分けした。この焼成から粉碎、篩分けまでの工程を3回繰返して行なった。

こうして得られた焼成体粉末を原料粉末として外径5mm、内径4mm、長さ1mのAg製筒体に充填したのち両端を封じた。このAg製筒体を、600℃に加熱して焼鈍し、ローラダイスにより1ブロックの平均減面率38%で1.0mmφまで20個の試料について伸線した。

線加工し、続いて930℃で3時間の焼結を実施した後、10℃/分の冷却速度で冷却した。こうして得られた線材は、均一な外觀を有し、偏径差は最大±0.005mmで単金属の伸線材と同様の極めて良好であった。

こうして得られた線材について、以下のようにして超電導特性を測定した。即ち、定法に従って試料の両端にAg導電ペーストによる電極を付け、クライオスタット中で液体水素に浸して一旦25Kまで冷却し、試料が超電導を示すことを確認した後ヒータによって徐々に昇温し、試料が超電導を失い始め、電気抵抗を示し始める温度(T_{cf})と、試料の超電導が消失して常態と同じ電気抵抗を示す温度(T_c)とを測定した。尚、温度の測定はキャリブレーション済みのAu(Pt)-Ag熱電対を用いて測定し、電気抵抗の測定は直流4点プローブ法によって行った。このような測定の結果、この試料は87Kという高い温度まで超電導を維持した。

実施例2

市販の La_2O_3 粉末85.5重量%、 SrCO_3 粉末3.1重量%および CuO 粉末11.4重量%をアトライターで湿式混合したのち乾燥し、混合粉末を100 kg/cm²の圧力でプレス成形し、大気中 900° で20時間焼成したのち、これを粉砕して100メッシュ以下に篩分けした。

この造粒処理した原料粉末を外径5mm、内径4mm、長さ1mのAg製筒体に充填したのち、両端を封じた。この原料粉末を充填した筒体を外径1.8mmまで伸線加工し、続いて真空中にて1050° で2時間の焼結を実施した。

その結果Ag製筒体の大部分は溶出し、厚さ0.01~0.06mmのAlで被覆された長さ7.7mの線材が得られたが、偏径差が最大±0.10mmもあり、不均一であった。この線材に対して、内径2mm、外径3.5mmのステンレス製のパイプを用いて実施例1と同様の処理を実施したところ、最終焼結でAgの大部分は溶出したが、線材全体としては均一な外観を有するセラミックス線が得られた。この線の偏径

差は最大±0.006mmで極めて良好な値を示した。

この超電導線材の臨界温度は85Kであった。

発明の効果

以上詳述の如く、本発明に従う超電導線材の製造方法によれば、原料粉末を充填した金属筒体を焼結した後に伸線することにより、機械的な強度あるいは靱性に劣るセラミックスを有効な線材として製造することが可能となる。即ち、長手方向の寸法が断面方向の寸法の30倍以上であって、しかも高強度かつ高靱性の超電導線材が得られる。

本発明は、いわゆるセラミックスに広い範囲で適用することができるが、特に高い超電導臨界温度を備えながら焼結体として得られるためにその利用が制限されていた超電導複合酸化物焼結体を線材として製造する場合に有利に適用できる。即ち、本発明の方法によって製造された超電導線材は、強度、成形性に優れるので、超電導コイルあるいは電力電送媒体としての線材をとして有利に用いることができる。

第1頁の続き

①発明者	矢 津	修 示	兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
②発明者	上 代	哲 司	兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内